

1/5/4 Links  
Derwent WPIX  
(c) 2006 The Thomson Corp. All rights reserved.

000697046

WPI Acc No: 1970-34096R/197019

Organomagnesium compounds used to stabilise - polamides

Patent Assignee: UNITIKA LTD (NIRA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 70012986	B					197019 B

Priority Applications (No Type Date): JP 6653804 A 19660816

Abstract (Basic): JP 70012986 B

PROCESS FOR STABILIZATION OF NYLON 66. J1-. Comprises adding a magnesium salt of a mono- or di-ester of phosphorous acid to nylon 66

before, during or after polymerization. Provides stabilization against

thermal deterioration, especially in molten state.

Title Terms: COMPOUND; STABILISED

Derwent Class: A24; E11

File Segment: CPI

25 H 62

昭45-12986

25 H 05

## ⑩特許公報

④公告 昭和45年(1970)5月11日

42 D 11

発明の数 1

26 D 5

(全3頁)

1

2

## ⑤ナイロン66の安定化法

⑪特 願 昭41-53804

⑫出 願 昭41(1966)8月16日

⑬発 明 者 小林文夫

京都市伏見区向島津田町95

同 阪田 渥

京都市伏見区向島与五郎町1の  
73

同 内海直志

宇治市宇治琵琶16

同 朝原央

宇治市開町63の1

同 中村一太郎

枚方市加賀緑町7の6の15

⑭出 願 人 ユニテカ株式会社

尼崎市東本町1の50

代 表 者 坂口二郎

代 理 人 弁理士 児玉雄三

## 発明の詳細な説明

本発明はナイロン66の安定化法に係り、特に  
熔融状態における熱安定性を改良する方法に関す  
るものである。

ポリアミド類の代表的なものとしてナイロン6  
とナイロン66があるが、ナイロン66の方がナ  
イロン6よりも融点が高く、利用価値が大きい。  
しかしナイロン66はナイロン6よりも熔融状態  
における熱安定性が悪く長時間高温の状態に保持  
すると不溶、不融のポリマー分子鎖の網状化した  
ゲル化物を生ずるという欠点を有している。この  
欠点のため重合温度は290℃を越えてはならず、  
たとえこの温度以下においても高温状態で長時間  
保持することは極力避ける必要がある。例えば重  
合装置より熔融状態でポリマーを払い出す際には  
その所要時間を短くしなくてはならない。また紡  
糸に際しても高温にある時間を短くする必要がある。  
その他重合装置、紡糸装置において熔融ポリ

リマーが滞留しているときには、ポリマーが長時  
間高温状態で保持される結果になり、かかる現象  
を少なくするよう装置設計ならびに操作を行わ  
なくてはならない。もしかかる注意を怠るときに

5 は、ナイロン66はゲル化し、操業に大きな支障  
を来すばかりでなく、その製品の機械的性質が低  
下する。たとえ注意を払つても熱分解さらにはゲ  
ル化の危険に常に曝され、しばしばトラブルを惹  
起し、したがってナイロン66の熱安定性を改良  
10 しゲル化を防止することは当業者にとつて古くよ  
り希求されていたところである。

このような熱安定性改良を目的として従来各種  
の添加剤が見出され、当業者間において使用され  
ていることは周知のとおりである。

15 しかし現在まで充分満足なゲル化防止法は見出  
されていない。

本発明者らはこのようなナイロン66の熱安定  
性を改善しゲル化を防止するための添加剤として  
亜りん酸のモノエステルまたはジエステルのマグ  
20 ネシウム塩類が極めて有効であることを見出した。  
但し亜りん酸のモノエステルまたはジエステルを  
形成するエステル形成基はアルキル基、アリール  
基よりなるクラスから選択された基であり、ジエ  
ステルの場合2個のエステル形成基は同一もしくは  
25 は異種のものでよく、また環形成をする場合に  
はアリーレンまたはアルキレン基であつてもよい。

本発明の添加剤の一例として、ジフェニル-マ  
グネシウムフオスファイト、ジエチル-マグネシ  
ウムフオスファイト、エチル・フェニル-マグネ  
シウムフオスファイト、フェニル-マグネシウム  
フオスファイト、エチル-マグネシウムフオスフ  
アイト、メチル-マグネシウムフオスファイトな  
どがあげられる。これらは2種以上添加してもよ  
い。これらマグネシウムフオスファイトと共に従  
35 来公知の熱安定剤例えばアリール有機窒素化合物  
等を併用することも可能である。

本発明を実施するには前記マグネシウムフオス  
ファイト類を重合前あるいは重合中の系に添加し

でもよく、あるいは又重合後たとえばナイロン66チップをエクストルーダーで紡糸するときに加えることも好ましい方法である。

重合前に添加する場合には例えばヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩(66塩)の水溶液に添加するのがよく重合中に添加する場合にはたとえば66塩水溶液を密閉容器中で加熱して17.5 kg/cm<sup>2</sup> 200℃付近に達したときに添加するのが好ましい。このように重合前、重合中および重合後の適当な時期に添加することができる。添加量はナイロン66ポリマーに対し重量で0.001~5%の範囲内で用いられるが0.005~1%の範囲内が特に適当である。

本発明方法によるマグネシウムフオスファイト類の添加によりナイロン66の熔融状態における熱安定性が著しく改善された。

一般にナイロン66を270~310℃の高温で長時間加熱するとアミノ末端基の増加、カルボキシル末端基の減少が認められ、98%硫酸に不溶の網状ゲル化物を生成する。

本発明ではこれらの特性値をナイロン66の熱安定性を測定する尺度として用い、次の方法にしたがって添加剤の効果を判定した。

ナイロン66粉末を硬質ガラス反応管に入れ※

※60℃, 10<sup>-3</sup> mm Hg で24時間乾燥し、これを同減圧下に溶封後270~310℃で所定時間加熱し、加熱後のポリマーについて上記特性値を測定した。

かかる方法で測定したナイロン66の熱安定性不良のものは、操業上しばしばトラブルを生じるが、熱安定性良好なナイロン66は、そのようなトラブルを生ずることが少なかった。

本発明の安定化法はナイロン66に対して特に顕著であるが、ナイロン66ホモポリマーのみならずナイロン66を主体とする共重合体あるいはナイロン66のブレンド物に対しても適用することが可能である。

次に実施例を示して本発明を説明する。

#### 15 実施例 1

ナイロン66粉末(添加剤なし)とナイロン66粉末にジフェニル-マグネシウムフオスファイト1%を添加した試料につき、300℃で熱安定性を調べた。その結果を次表に示すが、ジフェニル-マグネシウムフオスファイトを添加したナイロン66はアミノ末端基の増加量が少なくゲル状物も生成し難く熱安定性が比較試料に比べ著しく改善された。

加熱時間		無添加	ジフェニルマグネシウム フオスファイト添加試料
0	[NH <sub>2</sub> ] ミリモル/g	0.058	0.060
2	[NH <sub>2</sub> ]	0.175	0.096
4	[NH <sub>2</sub> ] ゲル化物%	0.357 12	0.185 0
6	[NH <sub>2</sub> ] ゲル化物	0.560 34	0.275 0

このようにジフェニル-マグネシウムフオスファイトの添加による効果は明らかであり、更に加熱後のポリマーの色調においても著しい効果が認められ、無添加の場合には茶色に着色するのに対し、ジフェニル-マグネシウムフオスファイトを添加した場合にはわずかに黄色味をおびるに過ぎなかった。

#### 実施例 2~5

実施例1と同様にナイロン66に対し各種添加

剤を1%添加した試料につき、熱安定性を調べた。結果は次表の通りである。

実施例 6	添 加 剤	300℃における加熱時間		
		2 時 間	4 時 間	6 時 間
		[NH <sub>2</sub> ]	[NH <sub>2</sub> ]ゲル化物	[NH <sub>2</sub> ]ゲル化物
(比較試料)	な し	ミリモル/g 0.213	0.388 10%	0.645 42
#	ジエチルフォスファイト	0.387	0.683 17.6	0.915 71.2
#	ジフェニルフォスファイト	0.351	0.615 15.5	0.820 61.3
2	ジエチル-マグネシウム フォス ファイト	0.102	0.207 0	0.300 0
3	エチル-マグネシウム フォス ファイト	0.084	0.154 0	0.268 0
4	ジメチル-マグネシウム フォス ファイト	0.131	0.251 0	0.308 0
5	エチル-フェニル-マグ ネシウムフォスファイト	0.124	0.252 0	0.332 2

各実施例における添加剤の効果は明瞭であり、その色調も著しく改善された。

#### 実施例 6

ステンレス製オートクレーブに6・6塩400g、水100g、セバチン酸0.75モル%を仕込みこれにジフェニル-マグネシウムフォスファイト2gを加えて後、系内を窒素で置換した。攪拌しつつオートクレーブを昇温させ、200~210℃※

※で2時間初期縮合を行い、次いで放圧を1時間で終了させた。放圧後270℃で2時間後縮合を行わせた。かくして得たナイロン66と、上記と全く同一条件でジフェニル-マグネシウムフォスファイトを添加することなく製造したナイロン66につき実施例1と同様に熱安定性を比較した。結果は次表の通りで、非常に優れた効果が得られた。

加熱時間		無添加重合物	ジフェニルマグネシウム フォスファイト添加重合物
0	[NH <sub>2</sub> ]	0.0483ミリモル/g	0.0495
4	[NH <sub>2</sub> ] ゲル化物	0.381 15%	0.175 0
6	[NH <sub>2</sub> ] ゲル化物	0.565 35	0.274 0

#### 特許請求の範囲

1 亜りん酸のモノエステルまたはジエステルのマグネシウム塩をナイロン66にその重合前、重合中または重合後に添加することよるナイロン66の安定化法。